



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 60 410.2
Anmeldetag: 05. Dezember 2000
Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft,
Leverkusen/DE
Bezeichnung: Thermoplastische Formmassen
IPC: C 08 L, C 08 J, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Oktober 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Brand

Thermoplastische Formmassen

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die mit unterschiedlichen Initiatoren
5 hergestellte Pffropfpolymerisate enthalten, und sich durch eine Kombination aus guter
Zähigkeit und verminderter Opazität auszeichnen, so dass die zum Einfärben der
Formmasse erforderliche Pigmentmenge verringert wird.

10 ABS-Formmassen werden schon seit vielen Jahren in großen Mengen als thermo-
plastische Harze für die Herstellung von Formteilen aller Art eingesetzt. Dabei kann
das Eigenschaftsspektrum dieser Harze in weiten Bereichen variiert werden.

Im Hinblick auf die ständig steigenden Anforderungen an die Kunststoffmaterialien
und auf neue Anwendungsbereiche werden zunehmend ABS-Polymerisate mit spe-
15 ziellen Eigenschaftskombinationen benötigt.

Eine derartige spezielle Eigenschaftskombination betrifft ABS-Polymerisate für die
Herstellung eingefärbter kerbschlagzäher Formteile, insbesondere im Anwendungs-
bereich Gehäuse und Abdeckplatten. Hierbei sollen möglichst geringe Mengen an
20 Farbmitteln zur Einstellung der gewünschten Farbe benötigt werden, was z.B. durch
eine niedrigere Opazität des Polymermaterials und gegebenenfalls eine hellere Farbe
im nicht eingefärbten Zustand (niedriger Yellowness-Index) erreicht werden kann.

Bei Anwendung der Technologie der Emulsionspolymerisation wird üblicherweise
25 versucht, die gewünschten Eigenschaften durch Kombinieren verschiedener Pffropf-
kautschukkomponenten mit einer thermoplastischen Harzmatrix zu erreichen.

So beschreiben z.B. die DE-A 24 20 357 und DE-A 24 20 358 die Verwendung
spezieller durch Persulfat-Initiierung erhaltener Pffropfpolymerisate mit definierten
30 Werten für u.a. Kautschukgehalte, Teilchengröße, Pffropfgrad, Styrol:Acrylnitril-Ver-
hältnis in den Pffropfpolymeren und im eingesetzten Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat

zur Erzielung verbesserter Werte für Zähigkeit, Verarbeitbarkeit und Oberflächenglanz. Trotz der relativ komplizierten Herstellung dieser Formmassen werden keine optimalen Zähigkeits-/Fließfähigkeits- und Zähigkeits/Glanz-Relationen sowie nur ungenügende Eigenfarben erreicht.

5

Ähnliche Probleme zeigen sich bei den gemäß EP-A 470 229, EP-A 473 400 und WO 91/13118 hergestellten Produkten, wobei durch Kombination eines durch Redox-Initiierung erhaltenen Ppropfpolymeren mit geringem Kautschukgehalt und niedrigem Teilchendurchmesser mit einem durch Redox-Initiierung erhaltenen Ppropfpolymeren mit hohem Kautschukgehalt und größerem Teilchendurchmesser stoßresistente, hochglänzende thermoplastische Harze erhalten werden. Die thermoplastischen Fließfähigkeiten sowie die Opazitäten dieser Formmassen erfüllen jedoch nicht die ständig steigenden Anforderungen an derartige Materialien.

10

In DE-A 41 13 326 werden thermoplastische Formmassen mit zwei unterschiedlichen Ppropfprodukten beschrieben, wobei die Kautschukgehalte der Ppropfkautschuke jeweils maximal 30 Gew.-% betragen. Genauere Angaben zu den Eigenschaften sind der Schrift nicht zu entnehmen; die Variabilität der Produkte bzw. der Produkteigenschaften dürfte aufgrund der niedrigen Kautschukgehalte der Ppropfpolymerisate jedoch stark eingeschränkt sein.

20

DE-A 196 49 255 lehrt die Herstellung von ABS-Formmassen mit sehr hohen Glanzzahlen unter Beibehaltung guter Werte für Zähigkeit und Verarbeitbarkeit, wobei eine Kombination eines durch Persulfat-Initiierung hergestellten grobteiligen Ppropfpolymerisats und eines durch Persulfat-Initiierung hergestellten feinteiligen Ppropfpolymerisats unter Einhaltung spezieller Werte für Teilchengrößenverteilung und Gelgehalt der verwendeten Kautschuke zum Einsatz kommt.

25

Nachteile dieser Produkte sind neben der notwendigen Einhaltung zahlreicher Parameter bei der Herstellung die nicht immer ausreichenden Zähigkeitswerte sowie ungenügende Eigenfarbe und zu hohe Opazität.

30

Es bestand daher die Aufgabe, Zusammensetzungen bzw. thermoplastische Formmassen vom ABS-Typ bereitzustellen, bei denen die oben genannten Nachteile nicht auftreten, die eine Kombination aus guter Zähigkeit und verminderter Opazität aufweisen und deren sonstige Eigenschaften nicht negativ beeinflusst werden sollen.

Bereits geringe Verringerungen der Opazität, die sich sehr genau bestimmen läßt, führen zu einer merklichen Verringerung der zum Einfärben der Formmasse nötigen Pigmentmenge.

10

Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

A) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, besonders bevorzugt von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, vorzugsweise eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks, besonders bevorzugt Polybutadien, unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,

20

B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, besonders bevorzugt von Styrol und Acrylnitril in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C, vorzugsweise eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks, besonders bevorzugt

25

30

Polybutadien, unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator und gegebenenfalls

- 5 C) mindestens ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von mindestens einem harzbildenden Vinylmonomeren, vorzugsweise von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid.

- 10 Im allgemeinen können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen die Pfropfkautschuke A) und B) in beliebigen Mengenanteilen, üblicherweise im Bereich 5 bis 95 Gew.-Teile A) und 95 bis 5 Gew.-Teile B), enthalten; bevorzugt sind 20 bis 90 Gew.-Teile A) und 10 bis 80 Gew.-Teile B), besonders bevorzugt sind 30 bis 80 Gew.-Teile A) und 20 bis 70 Gew.-Teile B), ganz besonders bevorzugt sind 40 bis 75
15 Gew.-Teile A) und 25 bis 60 Gew.-Teile B) (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B).

- Das gegebenenfalls einzusetzende thermoplastische kautschukfreie Vinylpolymerisat C) kann in Mengen von 50 bis 2000 Gew.-Teilen, vorzugsweise 100 bis 1500 Gew.-
20 Teilen und besonders bevorzugt 150 bis 1000 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B) eingesetzt werden.

- Die Pfropfkautschukpolymere A) und B) weisen vorzugsweise Kautschukgehalte über 50 Gew.-%, besonders bevorzugt über 55 Gew.-%, und ganz besonders bevor-
25 zugt über 58 Gew.-% auf.

- Außerdem können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufgebaute Thermoplastharze enthalten, wobei man diese Thermoplastharze in Mengen bis zu 1000 Gew.-Teilen, vorzugsweise bis zu
30 700 Gew.-Teilen und besonders bevorzugt bis zu 500 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B+C) verwendet.

Der zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) eingesetzte in Latexform vorliegende Kautschuk a) als auch der zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) eingesetzte in Latexform vorliegende Kautschuk b) können in Form von Latices mit monomodaler, bimodaler, trimodaler oder multimodaler Teilchengrößenverteilung vorliegen.

Bevorzugt sind solche Kombinationen von Pfropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung mindestens einer der eingesetzten Kautschuklatices a) und b) eine bimodale oder trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

Besonders bevorzugt sind solche Kombinationen von Pfropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine trimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine monomodale Teilchengrößenverteilung aufweist.

Ganz besonders bevorzugt sind solche Kombinationen von Pfropfkautschuken A) und B), bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine monomodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist oder bei deren Herstellung der eingesetzte Kautschuklatex a) eine bimodale Teilchengrößenverteilung und der eingesetzte Kautschuklatex b) eine bimodale Teilchengrößenverteilung aufweist. Die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert) der zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B)

eingesetzten monomodalen, bimodalen, trimodalen oder multimodalen Kautschuklatices a) und b) können in weiten Bereichen variiert werden. Geeignete Teilchendurchmesser liegen z.B. zwischen 50 und 600 nm, vorzugsweise zwischen 80 und 550 nm und besonders bevorzugt zwischen 100 und 500 nm.

5

Vorzugsweise sind die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) der eingesetzten Kautschuklatices a) kleiner als die mittleren Teilchendurchmesser (d_{50}) der eingesetzten Kautschuklatices b), besonders bevorzugt unterscheiden sich die mittleren Teilchendurchmesser der eingesetzten Kautschuklatices a) und b) um mindestens 40 nm, ganz besonders bevorzugt um mindestens 80 nm.

10

Zur Herstellung der Pfropfkautschuke gemäß Komponente A) und Komponente B) geeignete in Latexform vorliegende Kautschuke a) und b) sind prinzipiell alle Kautschukpolymerisate mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C. Beispiele für derartige Kautschukpolymerisate sind Polydiene wie z.B. Polybutadien und Polyisopren, Alkylacrylatkautschuke auf der Basis von C₁-C₈-Alkylacrylaten wie z.B. Poly-n-butylacrylat, Polysiloxankautschuke wie z.B. Produkte auf Basis von Polydimethylsiloxan.

15

Bevorzugte Kautschuke a) und b) zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) sind Butadienpolymerisatlatices, die durch Emulsionspolymerisation von Butadien hergestellt werden können. Dieses Polymerisationsverfahren ist bekannt und z.B. in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 674 (1961), Thieme Verlag Stuttgart, beschrieben. Als Comonomere können bis zu 50 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-% (bezogen auf die gesamte zur Butadienpolymerisatherstellung eingesetzte Monomerenmenge) eines oder mehrerer mit Butadien copolymerisierbarer Monomere eingesetzt werden.

25

Beispielhaft und bevorzugt für solche Monomere werden Isopren, Chloropren, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylstyrole, C₁-C₈-Alkylacrylate, C₁-C₈-Alkylmethacrylate, Alkylenglykoldiacrylate, Alkylenglykoldimethacrylate, Divinyl-

30

benzol genannt; vorzugsweise wird Butadien alleine eingesetzt. Es ist bei der Herstellung von a) und b) auch möglich, nach bekannten Methoden zunächst ein feinteiliges Butadienpolymerisat herzustellen und es anschließend in bekannter Weise zur Einstellung der erforderlichen Teilchengröße zu agglomerieren. Einschlägige
5 Techniken sind beschrieben (vergl. EP-A 0 029 613; EP-A 0 007 810; DD-A 144 415; DE-A 12 33 131; DE-A 12 58 076; DE-A 21 01 650 ; US-A 1 379 391).

Prinzipiell kann man die Kautschuklatices a) und b) auch herstellen durch Emulgieren von feinteiligen Kautschukpolymerisaten in wässrigen Medien (vergl.
10 japanische Patentanmeldung 55 125 102).

Zur Herstellung von Kautschuklatices a) bzw. b) mit bimodalen, trimodalen oder multimodalen Teilchengrößenverteilungen werden vorzugsweise monomodale Kautschuklatices unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße und enger Teilchen-
15 größenverteilung miteinander vermischt.

Unter monomodalen Kautschuklatices mit enger Teilchengrößenverteilung im Sinne der Erfindung werden solche Latices verstanden, die eine Breite der Teilchengrößenverteilung (gemessen als $d_{90}-d_{10}$ aus der integralen Teilchengrößenverteilung)
20 von 30 bis 150 nm, vorzugsweise von 35 bis 100 nm und besonders bevorzugt von 40 bis 80 nm aufweisen.

Die Unterschiede der mittleren Teilchendurchmesser (d_{50} -Wert aus der integralen Teilchengrößenverteilung) der zur Abmischung verwendeten Kautschuklatices bei
25 der bevorzugten Erzeugung bimodaler, trimodaler oder multimodaler Teilchengrößenverteilungen betragen vorzugsweise mindestens 30 nm, besonders bevorzugt mindestens 60 nm und ganz besonders bevorzugt mindestens 80 nm.

Bevorzugt werden monomodale Kautschuklatices mit enger Teilchengrößenverteilung durch Emulsionspolymerisation geeigneter Monomerer, vorzugsweise
30 Butadien enthaltender Monomermischungen, besonders bevorzugt Butadien, nach

der sogenannten Saatpolymerisationstechnik hergestellt, bei der zunächst ein feinteiliges Polymerisat, vorzugsweise ein Kautschukpolymerisat, besonders bevorzugt ein Butadienpolymerisat, als Saatlatex hergestellt und dann durch Weiterumsatz mit kautschukbildenden Monomeren, vorzugsweise mit Butadien enthaltenden Monomeren, zu größeren Teilchen weiterpolymerisiert wird (siehe z.B. im Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe Teil 1, S.339 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Dabei wird vorzugsweise unter Verwendung des Saat-Batch-Verfahrens oder des Saat-Zulauf-Verfahrens gearbeitet.

Die Gelgehalte der zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) eingesetzten Kautschuklatices a) und b) sind in der Regel unkritisch und können in weiten Bereichen variiert werden. Üblicherweise werden Werte zwischen ca. 30 % und 98 %, vorzugsweise zwischen 40 % und 95 %, eingestellt.

Vorzugsweise sind die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices a) höher als die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices b), besonders bevorzugt unterscheiden sich die Gelgehalte der eingesetzten Kautschuklatices a) und b) um mindestens 5 %, ganz besonders bevorzugt um mindestens 10 %.

Die Bestimmung des mittleren Teilchendurchmessers d_{50} sowie die d_{10} - und d_{90} -Werte können durch Ultrazentrifugennmessung ermittelt werden (vgl. W. Scholtan, H. Lange: Kolloid Z. u. Z. Polymere 250, S. 782 bis 796 (1972)), die angegebenen Werte für den Gelgehalt beziehen sich auf die Bestimmung nach der Drahtkäfigmethode in Toluol (vgl. Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe, Teil 1, S. 307 (1961), Thieme Verlag Stuttgart).

Die Gelgehalte der Kautschuklatices a) und b) können in prinzipiell bekannter Weise durch Anwendung geeigneter Reaktionsbedingungen eingestellt werden (z.B. hohe Reaktionstemperatur und/oder Polymerisation bis zu hohem Umsatz sowie

gegebenenfalls Zusatz vernetzend wirkender Substanzen zur Erzielung eines hohen Gelgehaltes oder z.B. niedrige Reaktionstemperatur und/oder Abbruch der Polymerisationsreaktion vor Eintreten einer zu starken Vernetzung sowie gegebenenfalls Zusatz von Molekulargewichtsreglern wie beispielsweise n-Dodecylmercaptan oder t-Dodecylmercaptan zur Erzielung eines niedrigen Gelgehaltes). Als Emulgator können übliche anionische Emulgatoren wie Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Aralkylsulfonate, Seifen gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie alkalischer disproportionierter oder hydrierter Abietin- oder Tallölsäuren verwendet werden, vorzugsweise werden Emulgatoren mit Carboxylgruppen (z.B. Salze von C₁₀-C₁₈-Fettsäuren, disproportionierte Abietinsäure) eingesetzt.

Die Pfropfpolymerisation bei der Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) kann so durchgeführt werden, dass das Monomerengemisch portionsweise oder kontinuierlich zu dem Kautschuklatex a) bzw. zu dem Kautschuklatex b) gegeben und polymerisiert wird.

Dabei werden bevorzugt spezielle Monomer : Kautschuk-Verhältnisse eingehalten.

Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks A) müssen anorganische Persalze, ausgewählt aus Ammoniumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Natriumperoxodisulfat oder Mischungen daraus verwendet werden.

Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks A) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt im allgemeinen 25°C bis 160°C, vorzugsweise 40°C bis 100°C und besonders bevorzugt 50°C bis 90°C, wobei der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pfropfkautschuks B) muß mindestens ein Redox-System als Initiator verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete Redoxinitiatorsysteme bestehen in der Regel aus einem organischen Oxidationsmittel und einem Reduktionsmittel, wobei im Reaktionsmedium zusätzlich Schwermetallionen vorhanden sein können; vorzugsweise wird
5 ohne Schwermetallionen gearbeitet.

Erfindungsgemäß geeignete organische Oxidationsmittel sind beispielsweise und bevorzugt Di-tert.-butylperoxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthanhydroperoxid oder Mischungen hieraus, besonders
10 bevorzugt sind Cumolhydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid. H_2O_2 kann ebenfalls verwendet werden.

Erfindungsgemäß einsetzbare Reduktionsmittel sind vorzugsweise wasserlösliche Verbindungen mit reduzierender Wirkung, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe
15 der Salze von Sulfinssäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Rongalit[®]C (Natriumformaldehydsulfoxylat), Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker (z.B. Glucose oder Dextrose). Prinzipiell möglich ist auch die Verwendung von z.B. Eisen(II)-salzen wie z.B. Eisen(II)-sulfat, Zinn(II)-salzen wie z.B. Zinn(II)-chlorid, Titan(III)-salzen wie Titan(III)-sulfat; vorzugsweise werden jedoch keine
20 derartigen Metallsalze verwendet.

Besonders bevorzugte Reduktionsmittel sind Dextrose, Ascorbinsäure(salze) oder Natriumformaldehydsulfoxylat (Rongalit[®]C).
25

Die Menge an Redoxinitiator-Komponente verteilt sich auf Oxidations- und Reduktionsmittel wie folgt:

Die Einsatzmenge an Oxidationsmittel beträgt im allgemeinen 0,05 bis 2,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 1,5 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,2 bis
30 1,2 Gew.-%. Die Menge an Reduktionsmittel beträgt im allgemeinen 0,05 bis

1,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,08 bis 1,2 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,1 bis 1,0 Gew.-%.

5 Üblicherweise werden die Redoxinitiatorkomponenten in Form wässriger Lösungen, wässriger Emulsionen, wässriger Suspensionen oder sonstiger wässriger Dispersionen eingesetzt.

10 Die Reaktionstemperatur bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Pflropfkautschuks B) kann in weiten Grenzen variiert werden. Sie beträgt im allgemeinen 25°C bis 120°C, vorzugsweise 35°C bis 100°C und besonders bevorzugt 40°C bis 85°C, wobei der Temperaturunterschied zwischen Beginn und Ende der Reaktion mindestens 10°C, vorzugsweise mindestens 15°C und besonders bevorzugt mindestens 20°C beträgt.

15 Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pflropfkautschuks A) werden vorzugsweise 20 bis 60 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-Teile, mindestens eines Vinylmonomeren, vorzugsweise eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 50 bis 75 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) eines Kautschuklatex a) polymerisiert.

25 Zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Pflropfkautschuks B) werden vorzugsweise 25 bis 70 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-Teile, mindestens eines Vinylmonomeren, vorzugsweise eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid, in Gegenwart von vorzugsweise 30 bis 75 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-Teilen (jeweils bezogen auf Feststoff) eines Kautschuklatex b) polymerisiert.

Die bei diesen Pfropfpolymerisationen eingesetzten Monomeren sind vorzugsweise Mischungen aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 90:10 bis 50:50, besonders bevorzugt im Gew.-Verhältnis 80:20 bis 65:35.

5 Zusätzlich können bei der Pfropfpolymerisation Molekulargewichtsregler eingesetzt werden, vorzugsweise in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 0,1 bis 1 Gew.-% (jeweils bezogen auf Gesamtmonomermenge in der Pfropfpolymerisationstufe).

10 Geeignete Molekulargewichtsregler sind beispielsweise Alkylmercaptane wie n-Dodecylmercaptan, t-Dodecylmercaptan; dimeres α -Methylstyrol; Terpinolen.

Als kautschukfreie Copolymerisate C) werden vorzugsweise Copolymerisate des Styrols und Acrylnitrils im Gewichtsverhältnis 95:5 bis 50:50 verwendet, wobei
15 Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid ersetzt werden kann.

Besonders bevorzugt sind Copolymerisate C) mit Anteilen an eingebauten Acrylnitril-Einheiten < 30 Gew.-%.

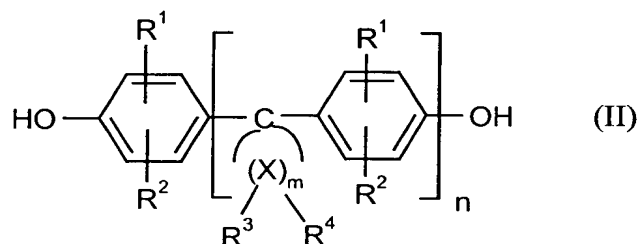
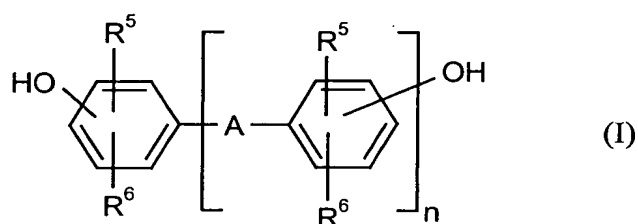
20 Diese Copolymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte \bar{M}_w von 20 000 bis 200 000 bzw. Grenzviskositäten $[\eta]$ von 20 bis 110 ml/g (gemessen in Dimethylformamid bei 25°C).

25 Einzelheiten zur Herstellung dieser Harze sind beispielsweise in der DE-A 2 420 358 und der DE-A 2 724 360 beschrieben. Durch Masse- bzw. Lösungspolymerisation hergestellte Vinylharze haben sich besonders bewährt. Die Copolymerisate können allein oder in beliebiger Mischung zugesetzt werden.

30 Außer aus Vinylmonomeren aufgebauten Thermoplastharzen ist auch die Verwendung von Polykondensaten z.B. aromatischen Polycarbonaten, aromatischen

Polyestercarbonaten, Polyestern, Polyamiden als kautschukfreies Copolymerisat in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen möglich.

Geeignete thermoplastische Polycarbonate und Polyestercarbonate sind bekannt (vgl. z.B. DE-A 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396, DE-A 3 077 934), z.B. herstellbar durch Umsetzung von Diphenolen der Formeln (I) und (II)



worin

A eine Einfachbindung, C₁-C₅-Alkylen, C₂-C₅-Alkyliden, C₅-C₆-Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- ist,

R⁵ und R⁶ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Halogen, insbesondere für Wasserstoff, Methyl, Chlor oder Brom stehen,

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen bevorzugt Chlor oder Brom, C₁-C₈-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, bevorzugt Cyclohexyl, C₆-C₁₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, oder C₇-C₁₂-Aralkyl, bevorzugt Phenyl-C₁-C₄-alkyl, insbesondere Benzyl, bedeuten,

m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 ist,

n 0 oder 1 ist,

5

R^3 und R^4 für jedes X individuell wählbar sind und unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl bedeuten und

X Kohlenstoff bedeutet,

10

mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen, und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, durch Phasengrenzflächen-Polykondensation oder mit Phosgen durch Polykondensation in homogener Phase (dem sogenannten Pyridinverfahren), wobei das Molekulargewicht in bekannter Weise durch eine entsprechende Menge an bekannten Kettenabbrechern eingestellt werden kann.

15

Geeignete Diphenole der Formeln (I) und (II) sind z.B. Hydrochinon, Resorcin, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan, 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dimethylphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dichlorphenyl)-propan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3,5-dibromphenyl)-propan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3-dimethylcyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5,5-tetramethylcyclohexan oder 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2,4,4-trimethylcyclopentan.

20

25

Bevorzugte Diphenole der Formel (I) sind 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, bevorzugtes Phenol der Formel (II) ist 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

30

Es können auch Mischungen von Diphenolen eingesetzt werden.

Geeignete Kettenabbrecher sind z.B. Phenol, p-tert.-Butylphenol, langkettige Alkylphenole wie 4-(1,3-Tetramethyl-butyl)phenol gemäß DE-A 2 842 005, Monoalkylphenole, Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten gemäß DE-A 3 506 472, wie p-Nonylphenol, 2,5-di-tert.-Butylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol, 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die erforderliche Menge an Kettenabbrechern ist im allgemeinen 0,5 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Summe der Diphenole (I) und (II).

10 Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyester carbonate können linear oder verzweigt sein; verzweigte Produkte werden vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an drei - oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, z.B. solchen mit drei oder mehr als drei phenolischen OH-Gruppen, erhalten.

15 Die geeigneten Polycarbonate bzw. Polyester carbonate können aromatisch gebundenes Halogen, vorzugsweise Brom und/oder Chlor, enthalten; vorzugsweise sind sie halogenfrei.

20 Sie haben mittlere Molekulargewichte (\bar{M}_w , Gewichtsmittel) bestimmt z.B. durch Ultrazentrifugation oder Streulichtmessung von 10 000 bis 200 000, vorzugsweise von 20 000 bis 80 000.

25 Geeignete thermoplastische Polyester sind vorzugsweise Polyalkylenterephthalate, d.h., Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. Dimethylestern oder Anhydriden) und aliphatischen, cycloaliphatischen oder arylaliphatischen Diolen und Mischungen solcher Reaktionsprodukte.

30 Bevorzugte Polyalkylenterephthalate lassen sich aus Terephthalsäuren (oder ihren reaktionsfähigen Derivaten) und aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit 2

bis 10 C-Atomen nach bekannten Methoden herstellen (Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff, Carl Hanser Verlag, München 1973).

5 In bevorzugten Polyalkylenterephthalaten sind 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Dicarbonsäurereste, Terephthalsäurereste und 80 bis 100, vorzugsweise 90 bis 100 Mol-% der Diolreste, Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

10 Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten 0 bis 20 Mol-% Reste anderer aliphatischer Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatischer Diole mit 6 bis 12 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexandi-methanol-1,4, 3-Methylpentandiol-1,3 und -1,6, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di(β -hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethylcyclobutan, 2,2-Bis-(3- β -hydroxyethoxyphenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 647, 2 407 776, 2 715 932).

20 Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basiger Carbonsäuren, wie sie in der DE-A 1 900 270 und der US-A 3 692 744 beschrieben sind, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit. Es ist ratsam, nicht mehr als 1 Mol-% des Verzweigungsmittels, bezogen auf die Säurekomponente, zu verwenden.

25 Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate sind auch Copolyester, die aus mindestens zwei der oben genannten Alkoholkomponenten hergestellt sind: besonders bevorzugte Copolyester sind Poly-(ethylenglykolbutandiol-1,4)-terephthalate.

5 Die vorzugsweise geeigneten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Intrinsic-Viskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,3 dl/g, insbesondere 0,6 bis 1,2 dl/g, jeweils gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gew.-Teile) bei 25°C.

10 Geeignete Polyamide sind bekannte Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen dieser Polyamide. Es können dies teilkristalline und/oder amorphe Polyamide sein.

Als teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6, Polyamid-6,6, Mischungen und entsprechende Copolymerisate aus diesen Komponenten geeignet. Weiterhin kommen
15 teilkristalline Polyamide in Betracht, deren Säurekomponente ganz oder teilweise aus Terephthalsäure und/oder Isophthalsäure und/oder Korksäure und/oder Sebacinsäure und/oder Azelainsäure und/oder Adipinsäure und/oder Cyclohexandicarbonsäure, deren Diaminkomponente ganz oder teilweise aus m- und/oder p-Xylylen-diamin und/oder Hexamethylendiamin und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin
20 und/oder 2,2,4-Trimethylhexamethylendiamin und/oder Isophorondiamin besteht und deren Zusammensetzung prinzipiell bekannt ist.

Außerdem sind Polyamide zu nennen, die ganz oder teilweise aus Lactamen mit 7-12 C-Atomen im Ring, gegebenenfalls unter Mitverwendung einer oder mehrerer der
25 oben genannten Ausgangskomponenten, hergestellt werden.

Besonders bevorzugte teilkristalline Polyamide sind Polyamid-6 und Polyamid-6,6 und ihre Mischungen. Als amorphe Polyamide können bekannte Produkte eingesetzt werden. Sie werden erhalten durch Polykondensation von Diaminen wie Ethylen-
30 diamin, Hexamethylendiamin, Decamethylendiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, m- und/oder p-Xylylen-diamin, Bis-(4-aminocyclo-

5 hexyl)-methan, Bis-(4-aminocyclohexyl)-propan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan, 3-Aminomethyl,3,5,5,-trimethylcyclohexylamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornan und/oder 1,4-Diaminomethylcyclohexan mit Dicarbonsäuren wie Oxalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Azelainsäure, Decandicarbonsäure, Heptadecandicarbonsäure, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethyladipinsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure.

10 Auch Copolymere, die durch Polykondensation mehrerer Monomere erhalten werden, sind geeignet, ferner Copolymere, die unter Zusatz von Aminocarbonsäuren wie ϵ -Aminocapronsäure, ω -Aminoundecansäure oder ω -Aminolaurinsäure oder ihren Lactamen, hergestellt werden.

15 Besonders geeignete amorphe Polyamide sind die Polyamide hergestellt aus Isophthalsäure, Hexamethyldiamin und weiteren Diaminen wie 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, Isophorondiamin, 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin, 2,5- und/oder 2,6-Bis-(aminomethyl)-norbornen; oder aus Isophthalsäure, 4,4'-Diamino-dicyclohexylmethan und ϵ -Caprolactam; oder aus Isophthalsäure, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohexylmethan und Laurinlactam; oder aus Terephthalsäure und dem Isomerengemisch aus 2,2,4- und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethyldiamin.

20 Anstelle des reinen 4,4'-Diaminodicyclohexylmethans können auch Gemische der stellungsisomeren Diaminodicyclohexylmethane eingesetzt werden, die sich zusammensetzen aus

25

70 bis 99 Mol-% des 4,4'-Diamino-Isomeren

1 bis 30 Mol-% des 2,4'-Diamino-Isomeren

0 bis 2 Mol-% des 2,2'-Diamino-Isomeren und

gegebenenfalls entsprechend höher kondensierten Diaminen, die durch Hydrierung von Diaminodiphenylmethan technischer Qualität erhalten werden. Die Isophthalsäure kann bis zu 30 % durch Terephthalsäure ersetzt sein.

- 5 Die Polyamide weisen vorzugsweise eine relative Viskosität (gemessen an einer 1 gew.-%igen Lösung in m-Kresol bei 25°C) von 2,0 bis 5,0, besonders bevorzugt von 2,5 bis 4,0 auf.

- 10 Bevorzugte erfindungsgemäße Zusammensetzungen enthalten 1 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 50 Gew.-Teile Ppropfkautschukkomponenten A) + B) und 40 bis 99 Gew.-Teile, vorzugsweise 50 bis 95 Gew.-Teile kautschukfreies thermoplastisches Polymerisat C).

- 15 Falls zusätzlich weitere kautschukfreie nicht aus Vinylmonomeren aufgebaute Thermoplastharze verwendet werden, beträgt deren Menge bis zu 1000 Gew.-Teile, vorzugsweise bis zu 700 Gew.-Teile und besonders bevorzugt bis zu 500 Gew.-Teile (jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile A+B+C).

- 20 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erfolgt durch Vermischen der Komponenten A), B) und C) und gegebenenfalls weiteren Bestandteilen auf üblichen Mischaggregaten (vorzugsweise auf Mehrwalzenstühlen, Mischextrudern oder Innenknetern).

- 25 Gegenstand der Erfindung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, wobei man die Komponenten A), B) und C) und gegebenenfalls weitere Bestandteile vermischt und bei erhöhter Temperatur, im allgemeinen bei Temperaturen von 150 bis 300°C, compoundiert und extrudiert.

- 30 Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können bei Herstellung, Aufarbeitung, Weiterverarbeitung und Endverformung die erforderlichen bzw. zweckmäßigen Additive zugesetzt werden, z.B. Antioxidantien, UV-Stabilisatoren, Peroxidzerstörer,

Antistatika, Gleitmittel, Entformungsmittel, Flammenschutzmittel, Füll- oder Verstärkerstoff (Glasfasern, Kohlefasern etc.) und Farbmittel.

- 5 Die Endverformung kann auf handelsüblichen Verarbeitungsaggregaten vorgenommen werden und umfaßt z.B. Spritzgußverarbeitung, Plattenextrusion mit gegebenenfalls anschließender Warmverformung, Kaltverformung, Extrusion von Rohren und Profilen oder Kalanderverarbeitung.

Beispiele

In den folgenden Beispielen sind die angegebenen Teile immer Gewichtsteile und die angegebenen % immer Gew.-%, wenn nicht anders angegeben.

5

Eingesetzte Komponenten

10 A) Unter Verwendung von Peroxodisulfatverbindungen als Initiator hergestellte Pfropfkautschuke

15 A 1) 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten monomodalen Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 112 nm und einem Gelgehalt von 91 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht. Danach wird auf 59°C erwärmt und mit 0,45 Gew.-Teilen $K_2S_2O_8$ (gelöst in Wasser) versetzt. Dann werden innerhalb von 6 h parallel 40 Gew.-Teile eines Monomergemisches (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 73 : 27), 0,12 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan und 20 1,0 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate®731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen), gelöst in alkalisch eingestelltem Wasser, zudosiert.

25 Die Reaktionstemperatur wird innerhalb der 6 h auf 80°C angehoben, wonach sich eine 2-stündige Nachreaktionszeit bei dieser Temperatur anschließt. Nach Zugabe von ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans wird mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C getrocknet.

30 A 2) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 158 nm

(Teilchengrößenpeaks bei 112 nm und bei 285 nm) und einem Gelgehalt von 86 Gew.-% verwendet wird.

- 5 A 3) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 202 nm (Teilchengrößenpeaks bei 112 nm und bei 285 nm) und einem Gelgehalt von 82 Gew.-% verwendet wird.
- 10 A 4) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein monomodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 191 nm und einem Gelgehalt von 69 Gew.-% verwendet wird.
- 15 A 5) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 216 nm (Teilchengrößenpeaks bei 191 nm und bei 285 nm) und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% verwendet wird.
- 20 A 6) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 240 nm (Teilchengrößenpeaks bei 191 nm und bei 285 nm) und einem Gelgehalt von 71 Gew.-% verwendet wird.
- 25 A 7) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 245 nm (Teilchengrößenpeaks bei 199 nm und bei 285 nm) und einem Gelgehalt von 81 Gew.-% verwendet wird.
- 30 A 8) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein monomodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 285 nm und einem Gelgehalt von 72 Gew.-% verwendet wird.

- 5 A 9) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 350 nm (Teilchengrößenpeaks bei 285 nm und bei 415 nm) und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% verwendet wird.
- A 10) Die unter A 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein monomodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 415 nm und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% verwendet wird.
- 10 A 11) Die unter A 6) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei 65 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) des bimodalen Polybutadienlatex, 35 Gew.-Teile eines Monomerengemisches (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 73 : 27) und 0,10 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt werden.
- 15 A 12) Die unter A 6) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei 70 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) des bimodalen Polybutadienlatex, 30 Gew.-Teile eines Monomerengemisches (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 73 : 27) und 0,08 Gew.-Teile tert.-Dodecylmercaptan eingesetzt werden.
- 20 B) Unter Verwendung von Redox-Initiator-Systemen hergestellte Pfropfkautschuke
- 25 B 1) 60 Gew.-Teile (gerechnet als Feststoff) eines durch radikalische Polymerisation hergestellten anionisch emulgierten monomodalen Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 285 nm und einem Gelgehalt von 72 Gew.-% werden mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von ca. 20 Gew.-% gebracht. Danach wird auf 75°C erwärmt, wonach innerhalb von 8 h parallel 0,26 Gew.-Teile tert.-Butylhydroperoxid und 0,22 Gew.-Teile Natriumascorbat sowie innerhalb von 4 h 40 Gew.-Teile eines Monomerengemisches (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 73 : 27) zudosiert werden
- 30

und die Temperatur innerhalb der ersten 4 h bei 75°C gehalten und danach auf 80°C angehoben wird.

5 Parallel zu den Monomeren werden 1,72 Gew.-Teile (gerechnet als Festsubstanz) des Natriumsalzes eines Harzsäuregemisches (Dresinate®731, Abieta Chemie GmbH, Gersthofen) über 4 h zudosiert.

10 Nach einer einstündigen Nachreaktionszeit bei 80°C wird ca. 1 Gew.-Teil eines phenolischen Antioxidans zugesetzt, mit einem Magnesiumsulfat/Essigsäure-Gemisch koaguliert und nach dem Waschen mit Wasser das resultierende Pulver bei 70°C getrocknet.

15 B 2) Die unter B 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein bimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 350 nm (Teilchengrößenpeaks bei 285 nm und bei 415 nm) und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% verwendet wird.

20 B 3) Die unter B 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein monomodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 415 nm und einem Gelgehalt von 70 Gew.-% verwendet wird.

25 B 4) Die unter B 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein trimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 298 nm (Teilchengrößenpeaks bei 196 nm, 291 nm und bei 415 nm) und einem Gelgehalt von 65 Gew.-% verwendet wird.

30 B 5) Die unter B 1) beschriebene Prozedur wird wiederholt, wobei ein trimodaler Polybutadienlatex mit einem mittleren Teilchendurchmesser d_{50} von 298 nm (Teilchengrößenpeaks bei 196 nm, 291 nm und bei 415 nm) und einem Gelgehalt von 66 Gew.-% verwendet wird.

C) Thermoplastharze

5 C 1) Durch Lösungspolymerisation hergestelltes Styrol/Acrylnitril-(SAN)-Copolymerharz (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 72 : 28, $\bar{M}_w \approx 85\,000$, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie).

10 C 2) Durch Lösungspolymerisation hergestelltes Styrol/Acrylnitril-(SAN)-Copolymerharz (Gew.-Verhältnis Styrol : Acrylnitril = 72 : 28, $\bar{M}_w \approx 115\,000$, ermittelt durch Gelpermeationschromatographie).

Ausprüfung der Formmassen

15 Die oben beschriebenen Polymerkomponenten werden in den in Tabelle 1 angegebenen Anteilen, 2 Gew.-Teilen Ethylendiaminbisstearylamid und 0,1 Gew.-Teilen eines Silikonöls in einem Innenknetzer vermischt und nach Granulierung zu Prüfstäben und zu einer ebenen Platte (zur Beurteilung der Oberfläche und des Kontrastverhältnisses, Maße 60 x 40 x 2 mm) verarbeitet.

20 Folgende Daten werden ermittelt:

25 Kerbschlagzähigkeit bei Raumtemperatur ($a_k(\text{RT})$) und bei -20°C ($a_k(-20^\circ\text{C})$) nach ISO 180/1A (Einheit: kJ/m^2),

Wärmeformbeständigkeit (Vicat B) nach DIN 53 460 (Einheit: $^\circ\text{C}$),

30 Oberflächenglanz nach DIN 67 530 bei einem Reflektionswinkel von 20° (Reflektometerwert),

Yellowness-Index (YI) gemäß ASTM-Norm D 1925 (Lichtart: C, Beobachter: 2° , Meßöffnung: Large Area Value) nach der Gleichung $YI = (128X - 106Z)/Y$, mit X, Y, Z = Farbkoordinaten gemäß DIN 5033,

Kontrastverhältnis (Contrast Ratio CR) als Maßzahl für die Opazität des Materials durch Messung einer Probe vor einem schwarzen und einem weißen Hintergrund gemäß

5

$$CR = \frac{Y \text{ (vor schwarzem Hintergrund)}}{Y \text{ (vor weißem Hintergrund)}} \times 100$$

10

wobei Y den Normfarbwert aus dem CIElab-Farbraum bei Lichtart D 65 und 10° Beobachter beschreibt (siehe DIN 5033, Ulbricht-Kugel). Die Messung erfolgte unter Verwendung eines Spektralphotometers Dataflash SF 600 plus CT.

15

Die Beurteilung der Verarbeitbarkeit der Formmassen erfolgt durch Messung des notwendigen Fülldrucks bei 240°C (Einheit: bar) (siehe S. Anders et al., Kunststoffe 81 (1991), 4, Seiten 336 bis 340 und dort zitierte Literatur).

Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

20

Daraus ist ersichtlich, dass die erfindungsgemäßen Formmassen im direkten Vergleich mit dem jeweiligen Vergleichsbeispiel deutlich verbesserte Zähigkeitswerte sowie geringere bzw. im Einzelfall gleich gute Opazitätswerte aufweisen und daher die zur Einstellung der gewünschten Farbe nötige Pigmentmenge deutlich reduziert wird. Andere wichtige Eigenschaften wie Wärmeformbeständigkeit, thermoplastische Verarbeitbarkeit, Oberflächenglanz und Yellowness-Index werden nicht negativ beeinflusst.

25

Tabelle 1: Zusammensetzungen der ausgeprüften Formhassen

Beispiel	A1 (Gew.- Teile)	A2 (Gew.- Teile)	A3 (Gew.- Teile)	A4 (Gew.- Teile)	A5 (Gew.- Teile)	A6 (Gew.- Teile)	A7 (Gew.- Teile)	A8 (Gew.- Teile)	A9 (Gew.- Teile)	A10 (Gew.- Teile)	A11 (Gew.- Teile)	A12 (Gew.- Teile)	B1 (Gew.- Teile)	B2 (Gew.- Teile)	B3 (Gew.- Teile)	B4 (Gew.- Teile)	B5 (Gew.- Teile)	C1 (Gew.- Teile)	C2 (Gew.- Teile)
1	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
2 (Vergleich)	16.2	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
3	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
4 (Vergleich)	--	16.2	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
5	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
6 (Vergleich)	--	--	16.2	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
7	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
8 (Vergleich)	--	--	--	16.2	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
9	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
10 (Vergleich)	--	--	--	--	16.2	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
11	--	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	73	--
12 (Vergleich)	--	--	--	--	--	16.2	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
13	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	73	--
14 (Vergleich)	16.2	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	--	73	--
15	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	--	73	--

[illegible]

Beispiel	A1 (Gew.- Teile)	A2 (Gew.- Teile)	A3 (Gew.- Teile)	A4 (Gew.- Teile)	A5 (Gew.- Teile)	A6 (Gew.- Teile)	A7 (Gew.- Teile)	A8 (Gew.- Teile)	A9 (Gew.- Teile)	A10 (Gew.- Teile)	A11 (Gew.- Teile)	A12 (Gew.- Teile)	B1 (Gew.- Teile)	B2 (Gew.- Teile)	B3 (Gew.- Teile)	B4 (Gew.- Teile)	B5 (Gew.- Teile)	C1 (Gew.- Teile)	C2 (Gew.- Teile)
39	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	73	--
40 (Vergleich)	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	73	--
41	--	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	--	73	--
42 (Vergleich)	--	--	--	--	--	16.2	--	--	--	10.8	--	--	--	--	--	--	--	73	--
43	--	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	--	73	--
44	--	--	--	--	--	16.2	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	10.8	73	--
45	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	14.95	--	--	10.8	--	--	--	74.25	--
46	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	14.95	--	--	--	--	10.8	--	74.25	--
47	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	14.95	--	--	--	--	--	10.8	74.25	--
48	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.89	--	10.8	--	--	--	75.31	--
49	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.89	--	--	--	10.8	--	75.31	--
50	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	13.89	--	--	--	--	10.8	75.31	--

Tabelle 2: Prüfwerte der untersuchten Zusammensetzungen

Beispiel	$a_k^{(RT)}$ (kJ/m ²)	$a_k^{(20^\circ C)}$ (kJ/m ²)	Vicat B (°C)	Fülldruck (bar)	Glanzgrad	YI	CR (%)
1	10.4	7.1	104	138	92	38	72
2 (Vergleich)	7.7	6.5	104	140	91	38	75
3	12.5	8.4	103	138	92	38	73
4 (Vergleich)	10.1	7.7	103	139	91	37	76
5	14.3	9.8	103	138	92	39	75
6 (Vergleich)	13.2	7.7	103	142	91	37	77
7	14.9	9.3	103	139	92	37	78
8 (Vergleich)	11.3	9.1	103	142	91	37	80
9	15.6	10.1	103	140	91	39	78
10 (Vergleich)	14.0	9.2	103	142	91	39	81
11	15.8	9.7	103	142	91	39	80
12 (Vergleich)	14.4	8.3	103	144	92	39	80
13	12.2	8.2	103	137	91	36	73
14 (Vergleich)	7.2	6.1	103	136	92	36	75
15	13.9	8.0	103	138	91	36	73
16 (Vergleich)	9.0	6.6	104	136	92	36	75

Beispiel	$a_k^{(RT)}$ (kJ/m ²)	$a_k^{(-20^\circ C)}$ (kJ/m ²)	Vicat B (°C)	Fülldruck (bar)	Glanzgrad	YI	CR (%)
17	15.5	8.1	103	140	91	34	74
18 (Vergleich)	12.1	7.7	103	137	91	37	77
19	17.2	8.8	103	141	91	34	78
20 (Vergleich)	12.0	7.5	103	139	91	37	80
21	17.5	8.0	103	141	92	34	77
22 (Vergleich)	13.3	7.3	103	139	92	38	80
23	17.7	7.9	103	140	91	35	77
24 (Vergleich)	15.2	7.5	103	139	91	38	80
25	16.8	7.8	104	139	92	35	76
26 (Vergleich)	14.5	7.5	103	139	92	39	80
27	27.4	18.9	n.b.	188	92	33	83
28 (Vergleich)	24.9	16.8	n.b.	186	92	34	86
29	28.1	18.5	n.b.	188	92	28	81
30 (Vergleich)	24.8	16.8	n.b.	187	91	30	85
31	12.6	7.2	103	131	92	38	72
32 (Vergleich)	8.8	7.0	104	137	92	38	75
33	17.2	7.8	103	128	91	37	74
34 (Vergleich)	11.5	7.4	103	137	92	40	76

Beispiel	$a_k^{(RT)}$ (kJ/m ²)	$a_k^{(-20^\circ C)}$ (kJ/m ²)	Vicat B (°C)	Fülldruck (bar)	Glanzgrad	YI	CR (%)
35	16.8	7.4	103	131	93	39	76
36 (Vergleich)	13.6	7.4	103	134	92	40	77
37	19.0	8.0	102	132	92	38	80
38 (Vergleich)	14.0	7.3	103	135	92	41	81
39	18.5	7.9	103	132	91	39	79
40 (Vergleich)	15.1	7.4	104	137	92	39	80
41	18.5	7.7	103	132	93	39	79
42 (Vergleich)	16.7	7.3	103	136	92	41	81
43	17.7	9.5	n.b.	128	94	33	77
44	17.5	9.8	n.b.	129	94	33	77
45	18.8	10.7	n.b.	135	93	36	78
46	17.5	10.5	n.b.	135	94	35	78
47	17.5	10.0	n.b.	129	93	34	78
48	17.5	10.6	n.b.	134	94	32	78
49	16.3	9.4	n.b.	134	94	33	78
50	17.1	9.7	n.b.	129	93	31	77

n.b. = nicht bestimmt

Patentansprüche

1. Zusammensetzung enthaltend

5 A) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,

10

B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator und gegebenenfalls

15

C) mindestens ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von mindestens einem harzbildenden Vinylmonomeren.

20

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend

A) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,

25

30

- 5 B) mindestens einen Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Butadienkautschuks unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator und gegebenenfalls
- 10 C) mindestens ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 90:10 bis 50:50, wobei Styrol und/oder Acrylnitril ganz oder teilweise ersetzt werden kann durch α -Methylstyrol, Methylmethacrylat oder N-Phenylmaleinimid.
- 15 3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 und 2, in denen Komponente B) hergestellt wird durch Initiierung mit einem Redox-System, worin das Oxidationsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe Di- tert.-butyl-peroxid, Cumolhydroperoxid, Dicyclohexylpercarbonat, tert.-Butylhydroperoxid, p-Menthylperoxid, H_2O_2 oder Mischungen hieraus, und worin das Reduktionsmittel
- 20 ausgewählt ist aus der Gruppe der Salze der Sulfinsäure, Salze der schwefligen Säure, Natriumdithionit, Natriumsulfit, Natriumhyposulfit, Natriumhydrogensulfit, Ascorbinsäure sowie deren Salze, Natriumformaldehydsulfoxylat, Mono- und Dihydroxyaceton, Zucker, Glucose, Dextrose, Eisen(II)-salzen, Zinn(II)-salzen und Titan(II)-salzen oder
- 25 Mischungen hieraus.
4. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend 20 bis 90 Gew.-% A) und 10 bis 80 Gew.-% B).
- 30 5. Zusammensetzungen gemäß vorstehender Ansprüche enthaltend 30 bis 80 Gew.-% A) und 20 bis 70 Gew.-% B).

6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 4 enthaltend zusätzlich 50 bis 2000 Gew.-Teile C) (pro 100 Gew.-Teile A) + B)).
- 5 7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 5 enthalten zusätzlich 100 bis 1500 Gew.-Teile C) (pro 100 Gew.-Teile A) + B)).
8. Zusammensetzungen gemäß vorstehender Ansprüche enthaltend zusätzlich
10 mindestens ein Harz ausgewählt aus aromatischem Polycarbonat, aromatischem Polyestercarbonat, Polyester, Polyamid oder Mischungen daraus.
9. Zusammensetzungen gemäß vorstehender Ansprüche, wobei zur Herstellung
15 der Pffropfkautschuke A) und B) jeweils ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
10. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 8, wobei zur Herstellung der
20 Pffropfkautschuke A) und B) jeweils ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
11. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 8, wobei zur Herstellung des
25 Pffropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pffropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
12. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 8, wobei zur Herstellung des
30 Pffropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pffropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit trimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.

13. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 8, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit trimodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 5
14. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 1 bis 8, wobei zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) ein Kautschuklatex mit bimodaler Teilchengrößenverteilung und zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) ein Kautschuklatex mit monomodaler Teilchengrößenverteilung eingesetzt wird.
- 10
15. Zusammensetzungen gemäß vorstehender Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) Kautschuklatexes mit mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) von 50 bis 600 nm eingesetzt werden.
- 15
16. Zusammensetzungen gemäß vorstehender Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung der Pfropfkautschuke A) und B) Kautschuklatexes mit mittleren Teilchendurchmessern (d_{50}) von 100 bis 500 nm eingesetzt werden.
- 20
17. Zusammensetzungen gemäß Ansprüchen 15 und 16, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) des zur Herstellung des Pfropfkautschuks A) eingesetzten Kautschuklatex kleiner als der mittlere Teilchendurchmesser (d_{50}) des zur Herstellung des Pfropfkautschuks B) eingesetzten Kautschuklatex ist.
- 25
18. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 17 zur Herstellung von Formteilen.
- 30
19. Formteile, erhältlich aus Zusammensetzungen gemäß der Ansprüche 1 bis 17.

20. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen, dadurch gekennzeichnet, dass

5 A) mindestens ein Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks a) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einer Peroxodisulfatverbindung als Initiator,

10 B) mindestens ein Pfropfkautschuk hergestellt durch radikalische Emulsionspolymerisation von mindestens einem Vinylmonomeren in Gegenwart mindestens eines in Latexform vorliegenden Kautschuks b) mit einer Glasübergangstemperatur unter 0°C unter Verwendung von mindestens einem Redox-System als Initiator und gegebenenfalls

15 C) mindestens ein thermoplastisches kautschukfreies Polymerisat erhalten durch Polymerisation von mindestens einem harzbildenden Vinylmonomeren.

20 gemischt und anschließend compoundingiert werden.

Thermoplastische Formmassen

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen, die mit unterschiedlichen Initiatoren hergestellte Pfropfpolymerisate enthalten, und sich durch eine Kombination aus guter Zähigkeit und verminderter Opazität auszeichnen, so dass zum Einfärben der Formmasse die erforderlichen Pigmentmenge verringert wird.